

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 04240784 A

(43) Date of publication of application: 28 . 08 . 92

(51) Int. Cl

H01L 33/00
H01L 21/205

(21) Application number: 03060820

(71) Applicant: SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22) Date of filing: 24 . 01 . 91

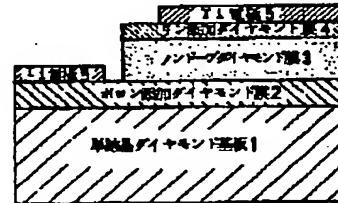
(72) Inventor: NISHIBAYASHI YOSHIKI
SHIOMI HIROSHI
FUJIMORI NAOHARU

(54) ULTRAVIOLET LIGHT-EMITTING ELEMENT

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a solid-state element which is small-sized and lightweight and which generates ultraviolet rays.

CONSTITUTION: The title element has the following structure: a diamond film whose carrier concentration is low is used as a light-emitting layer; and it is sandwiched between a p-type diamond and an n-type diamond. An electric current is made to flow from a p-type layer to the diamond layer whose carrier concentration is low and to an n-type diamond layer. Electrons are injected from an n-type layer and holes are injected from the p-type layer into the low-carrier diamond layer; an indirect transition is caused by the action of electrons, holes and phonons; ultraviolet rays are generated.



COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(51) Int.Cl.
H 01 L 33/00
21/205

識別記号 庁内整理 号
A 8934-4M
7739-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数8(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平3-60820

(22)出願日 平成3年(1991)1月24日

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 西林 良樹

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号住友電
気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 塩見 弘

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号住友電
気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 藤森 直治

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号住友電
気工業株式会社伊丹製作所内

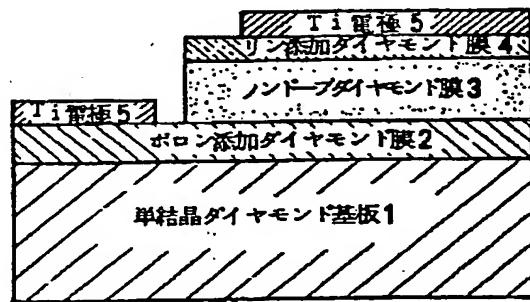
(74)代理人 弁理士 川瀬 茂樹

(54)【発明の名称】 紫外線発光素子

(57)【要約】

【目的】 小型軽量で紫外線を発生する固体素子を提供すること。

【構成】 キャリヤ濃度の低いダイヤモンド膜を発光層としこれをp型ダイヤモンドとn型ダイヤモンドで挟んだ構造の素子、電流をp型層からキャリヤ濃度の低いダイヤモンド層、n型ダイヤモンド層へと流す。n型層から電子が、p型層から正孔が、低キャリヤダイヤモンド層に注入され、電子、正孔、ホノンの作用で間接遷移が起こり紫外光を発生する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 p型半導体層と、キャリヤ濃度の低い発光層としてのダイヤモンド層と、n型半導体層と、p型半導体層に設けられた電極と、n型半導体層に設けられた電極とを含み、発光層としてのダイヤモンド層は気相合成法によって形成された低欠陥の単結晶膜あるいは単結晶粒の集まつた膜よりなり、p型層、ダイヤモンド層、n型層に電流を流すことによって紫外線を発生するようにしたことを特徴とする紫外線発光素子。

【請求項2】 Ib型単結晶ダイヤモンド基板上に、p型ダイヤモンド層、発光層としてのキャリヤ濃度の低いダイヤモンド層、n型ダイヤモンド層をエビタキシャル成長させ、p型ダイヤモンド層とn型ダイヤモンド層には電極を設け、p型層、発光層、n型層に電流を流すことによってダイヤモンド発光層から紫外線を発生するようにしたことを特徴とする紫外線発光素子。

【請求項3】 備電性および絶縁性基板の上に、p型半導体層、発光層としての多結晶ダイヤモンド層、n型半導体層、あるいは導電性および絶縁性基板の上に、n型半導体層、発光層としての多結晶ダイヤモンド層、p型半導体層を順に形成し、p型層、発光層、n型層に電流を流すことによって多結晶ダイヤモンド層で紫外線を発生するようにしたことを特徴とする紫外線発光素子。

【請求項4】 p型半導体層として、ボロンドープのダイヤモンド膜を用いていることを特徴とする請求項1に記載の紫外線発光素子。

【請求項5】 n型半導体層として、リンドープのダイヤモンド膜を用いていることを特徴とする請求項1に記載の紫外線発光素子。

【請求項6】 発光層としてのダイヤモンド層がボロンを添加したものであることを特徴とする請求項1、2あるいは3に記載の紫外線発光素子。

【請求項7】 発光層としてのダイヤモンド層がリンを添加したものであることを特徴とする請求項1、2あるいは3に記載の紫外線発光素子。

【請求項8】 発光層としてのダイヤモンド層がリンおよびボロンを添加したものであることを特徴とする請求項1、2あるいは3に記載の紫外線発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は電圧の印加によって紫外線領域で発光する発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近赤外線領域から可視光線の領域にかけては半導体発光素子が何つつある。赤色、黄色、緑色を発光する発光ダイオード等は既に多く利用されている。青色の発光ダイオードも開発が進められている。これらより波長の短い紫外線領域の半導体発光素子は未だ存在しない。

【0003】 紫外線というのは13~397nmの波長

の電磁波をいう。13~200nmのものを遠紫外、200~397nmのものを近紫外といふ。紫外線はエネルギーが高いので物質のイオン化を引き起こし、化学反応を誘起する。医療用に用いられることがある。半導体のリソグラフィの露光光源としても期待されている。

【0004】 現在、紫外線を発生する手段として、①ガス状原子の放電励起によるもの（水銀灯、エキシマレーザ、蛍光灯）

②電子線などにより固体中の電子状態を励起するもの

③電子線のエネルギー変化そのものを利用するもの（SR光）

などがある。放電励起による紫外光は、蛍光灯に代表されるように蛍光塗料に照射し可視光に変換して利用するものや、直接その光を医療用器具や散髪器具の殺菌用として利用するものがある。これらの装置による紫外光は発光の面積は大きくパワーは小さい。

【0005】 SR光はビーム径が細く、パワーが大きいので広い用途がある。しかし大型の設備を必要とし手軽に利用できず学術研究に用いられるだけである。エキシマレーザはビーム径が細くてパワー密度の大きい紫外光を得ることができる。しかし装置が大型で運転に多量の不活性ガスを必要とし使い易い光源ではない。

【0006】 もしも紫外光をエネルギー密度の高い微細なスポット状にして利用できれば、高速応答の可能なレーザープリントや、高密度化された光記録用書き込み読み出し用の光源として広い応用が開けることになる。そのためには大きい設備や装置を必要とするエキシマレーザやSRなどではなく、半導体素子で紫外線を発生できるようにしなければならない。

【0007】 しかし現在のところ簡易で大面積の紫外線を発生する発光素子、紫外線発光ダイオード、紫外線レーザーは実現していない。比較的簡単な装置で紫外線を発生するものとして非線形光学効果を利用したSHG（二次高調波発生）素子が提案されている。これは適当な波長の可視光を発生させこれを非線形光学素子に通じて2倍の周波数の高調波として紫外線を得るものである。

【0008】 半導体で紫外線を発生させるためにはバンドギャップの広い半導体が必要となる。このようなものとしてc-BN（立方晶窒化ホウ素）を用いたp-n接合の発光素子が報告されている。

App. Phys. Lett., 53, (1988), p962

さらにダイヤモンドを発光層として青色発光素子が提案されている。特開平1-102893(H1.4.20)である。これはダイヤモンドを発光層とするエレクトロルミネッセンス、または発光ダイオード構造の固体素子である。エレクトロルミネッセンス素子とする場合はダイヤモンド発光層を絶縁体で挟み絶縁体の両側から電圧を印加する。発光ダイオードとする場合は、電極/

基板／p型ダイヤモンド／電極というMIS構造、あるいは電極／基板／p型ダイヤモンド／ノンドープダイヤモンド／電極というMIS構造になっている。

【0009】電極側から電子をp型ダイヤモンドに注入すると電子と正孔が結合し発光する。間接遷移型であるので、伝導帯の電子と、価電子帯の正孔がバンドギャップを越えて結合するというのではない。注入された電子が一旦ドナーレベルに落ち、これがアクセプタに捕らえられていた正孔と再結合するのである。ドナーレベル、アクセプタレベルの差が、2.5eV～3eV程度であるので青色の光ができるというのである。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】水銀灯などは簡単に紫外線を発生できるが微細でエネルギー密度の大きいスポット状のビームを得る事はできない。SRは設備が巨大であって利用が難しい。エキシマレーザも装置が大きく運転も難しく保守も繁雑である。固体素子であるSHG素子は変換効率が低過ぎて実際には使えない。pn接合を用いるc-BN素子は製造が難しい。大量生産やドーピング制御の容易な気相合成法では未だ作ることができない。

【0011】前記特開昭1-102893はダイヤモンドを発光層として用いるものであるが、発光のエネルギーが低く、発光のピークが450nm(2.7eV)である。つまり青色の光しか出ない。300nm以下の波長の紫外線を発生することができない。これはp型層に電子を注入しドナー単位に捕獲させ、アクセプタ単位にある正孔と再結合させる事によって発光させるものである。しかしながらこのドナー単位とアクセプタ単位がバンドギャップのかなり深いところに位置するので、ドナー・アクセプタ遷移のエネルギーがダイヤモンド本来のバンドギャップの5.5eVの値よりかなり小さくなる。このために発光のエネルギーが低くて紫外光が出ないのである。このような従来技術の欠点を克服し大量生産に向いた気相合成法により形成できるコンパクトな紫外線発生固体素子を提供することが本発明の目的である。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記の問題を解決するために、本発明においてはダイヤモンドを発光層として発光素子を構成する。ダイヤモンドは5.5eVの広いバンドギャップを持っている。ダイヤモンドの良いところは気相合成法によって比較的大面積の少ない薄膜を形成できるということである。この点で同じワイドバンドギャップ半導体であるc-BNと違う。ダイヤモンドは間接遷移型の半導体であるために発光素子に向いていないと考えられていた。このために前記特開平1-102893はドナー・アクセプタ間遷移を使っている。しかしそれではエネルギーの高い紫外線を出すことができない。

【0013】本発明者は間接遷移を使って発光させることを考えた。この場合はダイヤモンドのバンドギャップの5.5eVに近いエネルギーの光を出すことができるはずである。間接遷移というのはk空間で伝導帯の底部と、価電子帯の頂部のkベクトルが合わないので遷移するためにホノン(photon)の吸収発生を伴わなければならない。電子遷移とホノンの同時的な遷移が必要なので遷移確率が低くそのため発光機構としては使えないと考えられているのである。

10 【0014】しかし実際に単位時間に発生するホトン(photon)の量は電子、正孔、ホノンの存在密度に遷移確率を乗じたものであるので、遷移確率が低くとも、電子、正孔の密度を上げてやればホトン発生を促すことができる。このためには発光層に両側から高濃度の電子と正孔を注入してやれば良いのである。

【0015】もうひとつ重要なことは発光層に欠陥や、ドナー単位やアクセプタ単位が少ないとある。もしも欠陥が多いとこの欠陥に注入された電子や正孔が捕獲され非発光遷移をしてしまう。これは熱になるだけの損失である。ドナー単位、アクセプタ単位が多いとやはり注入された電子や正孔がこれに捕獲され非発光遷移や低いエネルギーの光を出す発光遷移をする。これらは紫外線を出すという目的からは望ましくないことである。

20 【0016】そこで本発明の紫外線発光素子は、欠陥の少ないノンドープのダイヤモンド層を発光層とこれを両側からp型半導体層、n型半導体層で挟み、p型層、n型層に電極を付けたものとする。電極から電流を流すと、p型層、n型層から中間の発光層に正孔、電子が大量に注入される。発光層には欠陥単位やドナー単位、アクセプタ単位が少ないのでこれらのキャリヤはそれぞれこれらの単位に捕らえられることなく、価電子帯、伝導帯に入る。そしてホノンの吸収発生を伴う間接遷移をしてバンドギャップにほぼ等しいエネルギーの光を発生する。ホノンは格子の熱振動なのであるからことさら注入する必要がない。

30 【0017】発光層としてのダイヤモンドの両側のp型半導体層、n型半導体層はダイヤモンドであるか、ダイヤモンドよりもバンドギャップが広い半導体であるのが望ましい。ダイヤモンドであれば格子整合がしやすく境界での欠陥密度が少なくできる。正孔や電子の注入効率が高いためにはバンドギャップがダイヤモンドより広いものが良い。そうでなければキャリヤが境界に留りかなりの高電圧を掛けなければキャリヤ注入ができないからである。もっとも良いのはp型層がボロンドープのダイヤモンドで、n型層はダイヤモンド以外の半導体にすることである。この発光素子の発光層のダイヤモンドは欠陥の非常に少ない高抵抗のダイヤモンドであってもよいし、ボロンやリチウムのような不純物を微量添加したものであってもよい。但し欠陥が少ないという条件は必要

である。

【0018】あるいは薄いSiO₂のような絶縁層をp型半導体層と発光層、あるいはn型層と発光層の間に挟んだ構造であっても良い。絶縁体であるSiO₂のバンドギャップはダイヤモンドのそれより広いので注入したキャリヤをダイヤモンドの中に閉じ込めることができる。絶縁体での電圧降下が大きいと電力損失が大きくなるのでこれは十分薄くなくてはならない。

【0019】

【作用】ダイヤモンドはバンドギャップが5.5eVと大きいので電子のバンド間遷移(間接遷移)を使えば紫外線を発生することができる。本発明はこれを利用したものである。間接遷移であるから、電子、正孔、ホノンが高濃度に存在しなければ遷移が起こり難いので、高密度の電子、正孔を外部から注入する。ダイヤモンドはこのようにバンドギャップが広いため真性領域に相当する温度領域はダイヤモンドが熱的に安定な1400°C以下には存在しない。またダイヤモンドは化学的にも物理的にも非常に安定である。よってダイヤモンドで作製したデバイスは高温での動作が可能である。化学的に安定であるので耐環境性の優れたものとなる。

【0020】さらにダイヤモンドの熱伝導率は20W/cmKで、SIの約20倍である。このため放熱性に優れる。放熱性が良いのでダイヤモンドはSiのトランジスタやGaAs系レーザのヒートシンクに使われている。このような特徴はダイヤモンドが高出力の発光素子として有利であることを示している。ダイヤモンドはデバイスそのものがヒートシンクに成りうるからである。

【0021】先ほど述べたように間接遷移型であるダイヤモンドのバンドギャップ間の遷移を起こさせるためにホノンの介在を必要とする。高温であればあるほどホノン数が多いわけであるから高温の方が発光効率が高くなる。だから高温状態(100~200°C)においても本発明のダイヤモンド素子は発光可能である。この点が従来のGaAs系、その他の直接遷移型の発光素子と違うところである。これらの素子は低温であればあるほど注入効率が高まり発光強度も大きくなる。

【0022】

【実施例】(実施例1) 図1は本発明の実施例に係るダイヤモンド発光素子の断面図を示す。これはIb型単結晶ダイヤモンド基板1の上に、ボロン添加ダイヤモンド膜2、ノンドープダイヤモンド膜3、リン添加ダイヤモンド膜4を成長させ、ボロン添加ダイヤモンド膜2とリン添加ダイヤモンド膜4の上にTi電極5を形成したものである。製法を述べる。① 単結晶ダイヤモンド基板1の上にp型の低抵抗層として高濃度にボロンを添加したダイヤモンド膜2をマイクロ波プラズマCVD法により成長させた。成長条件は以下の通りである。

原料ガス

メタン濃度(CH₄/H₂) 6%

ボロン濃度(B₂H₆/CH₄) 300ppm

圧力 40Torr

マイクロ波パワー 400W

B添加ダイヤモンド層の厚み 0.5μm

【0023】② 次に発光層としてのノンドープ高品質のダイヤモンド膜3をマイクロ波プラズマCVD法によって形成した。成長条件は以下の通りである。

原料ガス

メタン濃度(CH₄/H₂) 10%

酸素濃度(O₂/H₂) 5%

圧力 40Torr

マイクロ波パワー 400W

ノンドープダイヤモンド膜厚 0.7μm

【0024】③ さらにその上にリンを添加したn型のダイヤモンド膜4を、マイクロ波プラズマCVD法で形成した。その条件は次のようである。

原料ガス

メタン濃度(CH₄/H₂) 6%

リン濃度(PH₃/CH₄) 50ppm

圧力 40Torr

マイクロ波パワー 400W

リン添加ダイヤモンド層膜厚 0.2μm

【0025】④ 図1のようにノンドープダイヤモンド膜3とリン添加ダイヤモンド膜4の一部をエッチングし、ボロン添加ダイヤモンド膜2とリン添加ダイヤモンド膜4の上にTi電極5を電子ビーム蒸着法により約0.2μmの厚さに形成した。

【0026】ボロン添加側の電極に負の50Vのバイアスを印加すると発光層から微かな発光が確認された。素子の端面からの発光を分光器で測定すると図2のような紫外線の発光スペクトルを得た。横軸は波長(nm)、縦軸は発光強度を任意目盛りで示す。260nmにピークのある紫外線を発生していることが分かる。

【0027】(実施例2) 図3に示すような発光素子を作った。これはp型単結晶ダイヤモンド基板8の上に、ボロン・リン同時添加ダイヤモンド膜7、リン添加ダイヤモンド膜6を形成し基板8とリン添加ダイヤモンド膜6の上にTi電極5を付けたものである。製造方法は次の通りである。① p型単結晶ダイヤモンド基板8の上に、マイクロ波プラズマCVD法によって、ボロン・リン同時添加ダイヤモンド膜を成長させた。これは発光層になる部分である。成長条件は以下の通りである。

原料ガス

メタン濃度(CH₄/H₂) 6%

ボロン濃度(B₂H₆/CH₄) 20ppm

リン濃度(PH₃/CH₄) 10ppm

圧力 40Torr

マイクロ波パワー 400W

B、P添加ダイヤモンド膜厚 0.7μm

50 【0028】② その上にリン添加ダイヤモンド膜をマ

イクロ波プラズマCVD法で形成した。成長条件は次の通りである。

原料ガス

メタン濃度 (CH_4 / H_2) 6 %
リン濃度 ($\text{P H}_3 / \text{CH}_4$) 50 ppm

圧力 40 Torr
マイクロ波パワー 400 W
リン添加ダイヤモンド膜厚 0.2 μm

③ この後基板8の裏面、リン添加ダイヤモンド膜6の上面にTi電極5、5を電子ビーム蒸着法で形成した。

【0029】こうして本発明の紫外線発光素子ができたので、これらの電極に通電すると紫外線を含む青色、緑色の光が発生した。この光を分光器で測定し発光スペクトルを求めた。図4にこれを示す。400 nmにピークを持つスペクトルである。発光の大部分は350~450 nmの光で、300 nm以下の紫外線成分は少ないが僅かに含まれている。これを図2のものと比較すると、発光スペクトルの全体が長波長側に偏っていると言うことが分かる。これは発光層であるダイヤモンド膜にボロ*

原料ガス

メタン濃度 (CH_4 / H_2) 6 %
ボロン濃度 ($\text{B}_2\text{H}_6 / \text{CH}_4$) 330 ppm
圧力 40 Torr
マイクロ波パワー 400 W
Bドープダイヤモンド膜厚 0.5 μm

ダイヤモンドとシリコンの格子定数がかなり違うのでシリコン基板の上のダイヤモンドは単結晶にならず粒状になる。

*ンやリンをドープしているためにドナー単位、アクセプタ単位が多くなり、エネルギーの低いドナー-アクセプタ間の電子遷移が増えたためと考えられる。しかしこれをドープすると、ドープしないものより発光効率が上がる。発光層にn型の不純物であるリンとp型の不純物であるボロンを同時にドープするのは両者が補償し有ってn型でもp型でもないようにしここで電子・正孔が発光遷移をするためである。しかし不純物準位が多いのでバンドギャップの遷移よりもドナー-アクセプタ間遷移の方が優勢になっているのである。

【0030】(実施例3) 図5に示すような発光素子を作った。これは基板をシリコンとし発光層のダイヤモンドを単結晶ではなく粒状とするものである。単結晶シリコン基板1の上に、粒状の高ボロンドープダイヤモンド層2、ノンドープダイヤモンド層3、リンドープダイヤモンド層4を設けている。製造方法は次のようにある。① 単結晶シリコン基板の上に、マイクロ波プラズマCVD法によって、高濃度のボロンドープのダイヤモンド層を形成した。条件は実施例1と同じである。

原料ガス

メタン濃度 (CH_4 / H_2) 10 %
酸素濃度 (O_2 / H_2) 5 %
圧力 40 Torr
マイクロ波パワー 400 W
ノンドープダイヤモンド膜厚 0.7 μm

※【0031】② この上にノンドープダイヤモンドを以下の条件でマイクロ波プラズマCVD法で成長させた。

原料ガス
メタン濃度 (CH_4 / H_2) 6 %
リン濃度 ($\text{P H}_3 / \text{CH}_4$) 50 ppm
圧力 40 Torr
マイクロ波パワー 400 W
Pドープダイヤモンド膜厚 0.1 μm

★ンド層を成長させた。

【0032】③ さらにその上にリンドープのダイヤモンド層を成長させた。

原料ガス

メタン濃度 (CH_4 / H_2) 6 %
リン濃度 ($\text{P H}_3 / \text{CH}_4$) 50 ppm
圧力 40 Torr
マイクロ波パワー 400 W
Pドープダイヤモンド膜厚 0.1 μm

④ リンドープダイヤモンド層4の上にTi電極5、シリコン基板の下にドータイト10を電極として設けた。

【0033】この発光素子に電流を流し側面への発光を観測したところ図2と同じような発光スペクトルが得られた。この例では発光層が多結晶のノンドープダイヤモンド層3となっている。ドナー、アクセプタ単位が少ないのでバンドギャップ遷移が優勢となり発光スペクトルが紫外線側に偏るのである。

【0034】

【発明の効果】従来紫外線を発生するのは水銀灯、エキシマレーザー、SRなどで紫外線発光の為の装置が大きくて運転経費もかかるが、そうでなければ微弱な紫外線しか得られないものであった。固体素子で紫外線を発生するものは存在しなかった。本発明は電流注入という簡単な手段で駆動される固体紫外線発光素子を初めて提供するものである。

【0035】ダイヤモンドは広いバンドギャップを持つが間接遷移型であるので発光素子には適さないと考えられてきた。発光素子とする試みがなされたとしても不純物準位間の遷移を利用するもので紫外線を生ずることができなかった。本発明はダイヤモンドのバンドギャップ間の遷移を利用し紫外線を発生している。このために発光層であるダイヤモンド層の両側にp型層、n型層を設け電流を流すことによって発光層に正孔、電子を流し込みバンドギャップ間の遷移を促進しているのである。

【0036】本発明の紫外線素子は小型軽量な固体素子であるため取り扱い容易で用途が広い。携帯が可能である紫外線素子となる。また電流励起であるから内部変調できるので任意の時間的変化をさせることができる。局部発光はもちろん可能であるが、気相合成法で作ることができるので大面積の発光素子とすることも容易である。アレイ状あるいは面上に並んだ発光素子として線発光、面発光の紫外線光源とすることもできる。従って光メモリ用の書き込み読み出し光源、大面積照射光源、高速応答可能なレーザプリンタの光源として用いることが

できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に係る紫外線発光素子の縦断面図。

【図2】図1の発光素子による発光スペクトル図。

【図3】本発明の第2の実施例に係る紫外線発光素子の縦断面図。

【図4】図3の発光素子による発光スペクトル図。

【図5】本発明の第3の実施例にかかる紫外線発光素子の縦断面図。

1 単結晶基板

2 ポロン添加ダイヤモンド膜

3 ノンドープダイヤモンド膜

4 リン添加ダイヤモンド膜

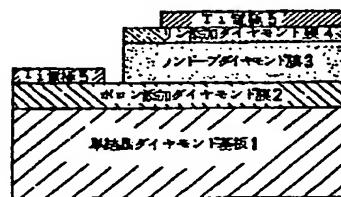
5 チタン電極

6 リン添加ダイヤモンド膜

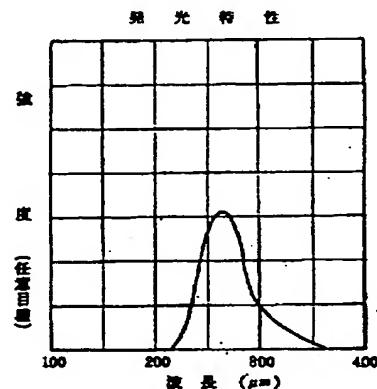
7 ポロンリン添加ダイヤモンド膜

8 p型単結晶基板

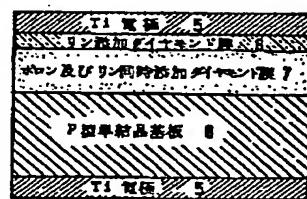
【図1】



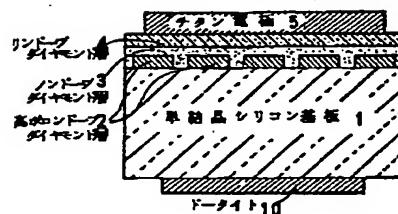
【図2】



【図3】



【図5】



【図4】

